



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

PCT / IB 04 / 03220
Office européen
des brevets 04 OCT 2004

REC'D 04 OCT 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03022449.7

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03022449.7
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 07.10.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

CLARIANT INTERNATIONAL LTD.
Rothausstrasse 61
4132 MuttENZ
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Mehrfach quaternierte Polysiloxane

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C08G77/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Case 2003CH008

Mehrfach quaternierte Polysiloxane

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polysiloxane mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Weichmacher in der Textilindustrie.

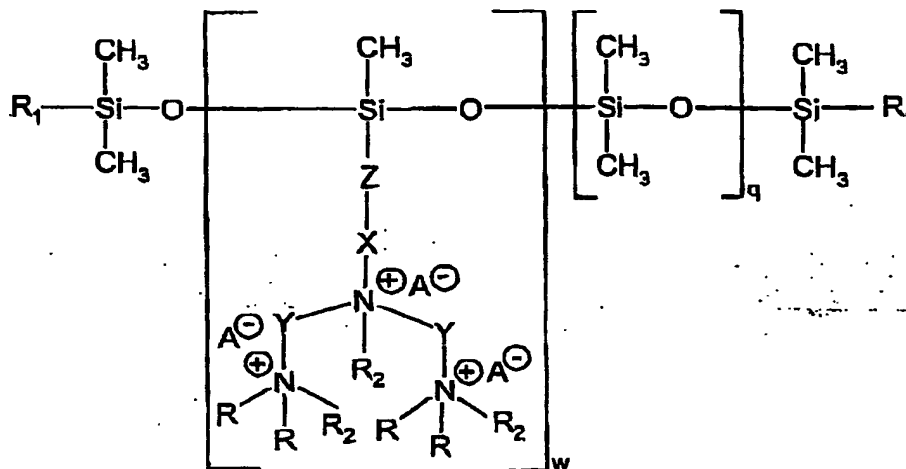
Über Silikonverbindungen mit quaternären Ammoniumgruppen gibt es reichhaltige Literatur. Diese Verbindungen werden beispielsweise als Weichmacher in der Textilindustrie, als Oberflächenbehandlungsmittel, als Verdicker oder in der kosmetischen Industrie eingesetzt. WO 03/035721 A1 beispielsweise offenbart Silikonverbindungen, die quaternäre Ammoniumgruppen enthalten, und Methoden zu deren Herstellung.

Trotzdem besteht in der Textilindustrie ein Bedarf an weichmachenden Substanzen, die eine bessere Scherbeständigkeit und einen besseren Griff aufweisen als bisher bekannte Verbindungen.

Es wurde nun gefunden, dass gewisse Polysiloxane mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen überraschend gute Eigenschaften als Weichmacher in der Textilindustrie aufweisen und zu Produkten mit hoher Scherbeständigkeit und gutem Griff führen.

Gegenstand der Erfindung sind somit mehrfach quaternierte Polysiloxane der Formel (S1)

Case 2003CH008



S1

worin

die Summe aus (q + w) einen Bereich von 10-1500, vorzugsweise von 15-600 aufweist, und das Verhältnis q/w einen Bereich von 5-600, vorzugsweise von 10-400 aufweist,

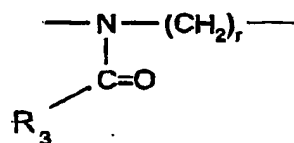
R C₁-C₄-Alkyl, linear oder verzweigt, bedeutet,

R₁ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy,

R₂ C₁-C₇-Alkyl oder Benzyl,

X eine direkte Bindung,

oder

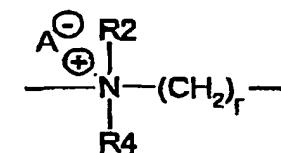


worin

r 1-4, und

R₃ C₁-C₇-Alkyl oder -NH-C₁-C₇-Alkyl bedeutet,

oder

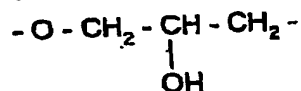


Case 2003CH008

worin

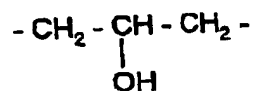
 R_2 und r wie vorher definiert sind, R_4 C₁-C₃-Alkyl bedeutet,

oder



bedeutet,

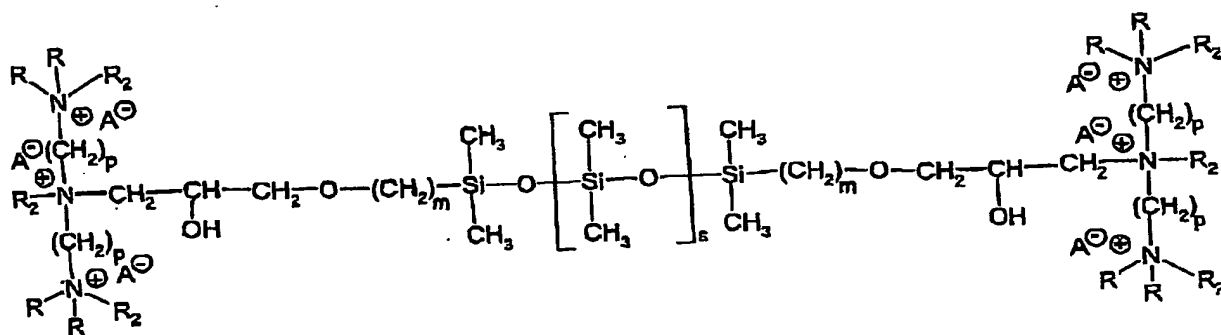
Y



oder

 $-(CH_2)_x$ bedeutet,worin x 1-4 darstellt,Z C₂-C₄-Alkylen, linear oder verzweigt, ist,A⁻ CH₃OSO₃⁻, Chlorid, Bromid, Iodid oder Tosylsulfat darstellt, und

oder der Formel (S2)



S2

worin

 R , R_2 und A^- die gleiche Bedeutung wie in Formel (S1) haben, m 1-4, p 1-4, und

Case 2003CH008

s 5 - 1500, vorzugsweise 10-600 bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen worin

die Summe aus (q + w) einen Bereich von 15-600 aufweist, und das Verhältnis

5 q/w einen Bereich von 10-400 aufweist,

R Methyl, Ethyl, oder Propyl,

R₁ H, Methyl, -OCH₃ oder -OC₂H₅,

R₂ Methyl oder Benzyl,

R₃ Methyl oder -NH-C₄H₉,

10 R₄ Methyl,

A⁻ CH₃OSO₃⁻ oder Chlorid,

Z C₃-Alkylen, linear oder verzweigt, ist,

m 3,

p 3

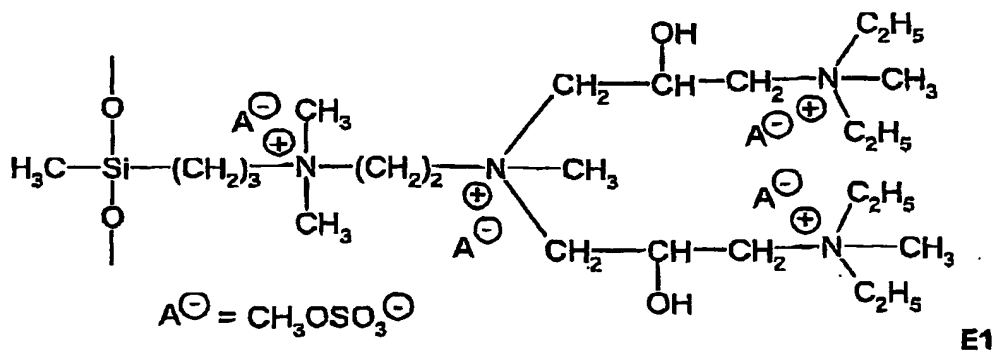
15 s 10 - 600,

r 2, und

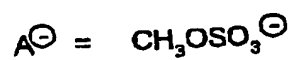
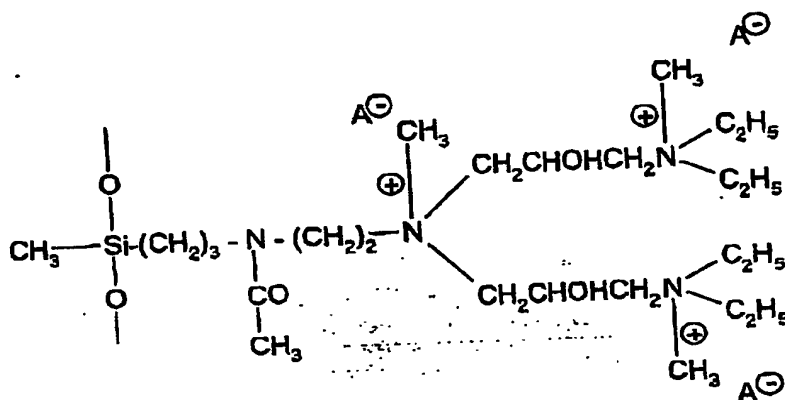
x 3 bedeutet.

Ganz besonders geeignet sind Polysiloxane mit folgenden Struktureinheiten:

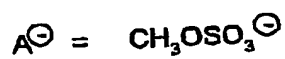
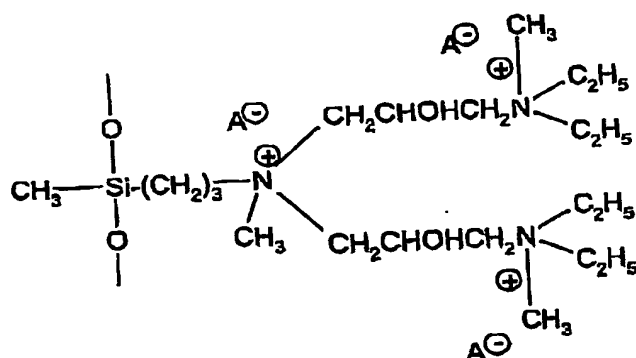
20



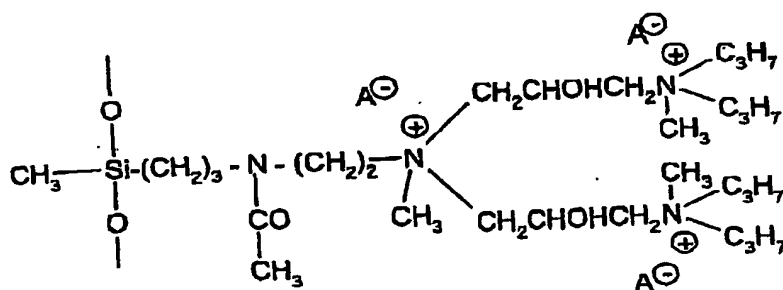
Case 2003CH008



E1a

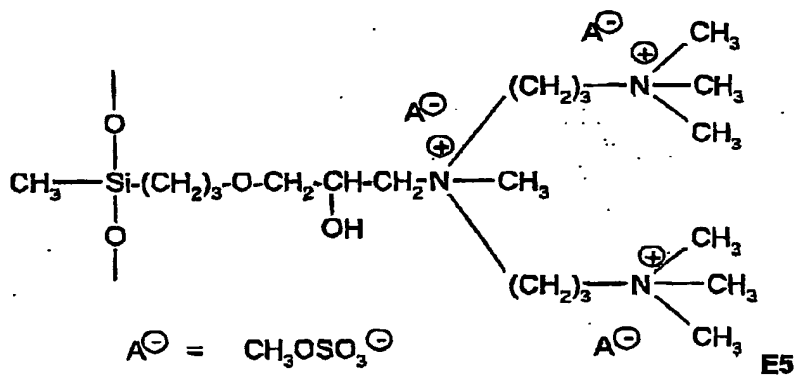
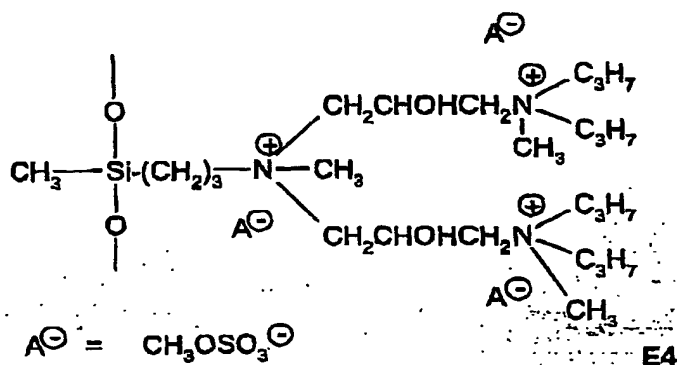


E2

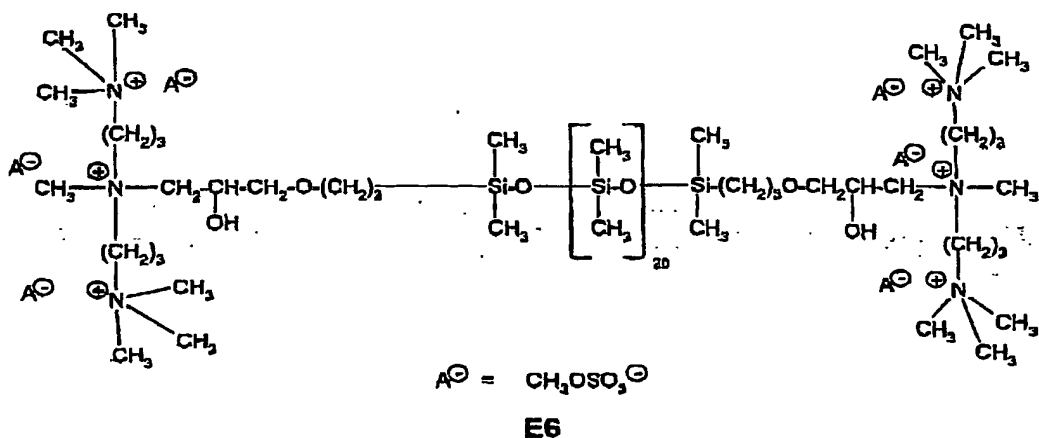


E3

Case 2003CH008



5

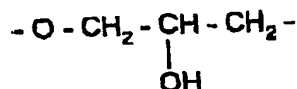


10

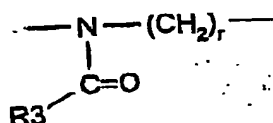
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung der vorgenannten Polysiloxane.

Case 2003CH008

Die Verbindungen der Formel (S1), in denen Y



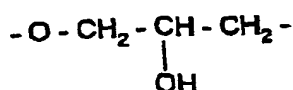
und X



- 5 bedeutet, lassen sich herstellen durch Umsetzung von 3-(2-Aminoalkylamino)-alkyldialkoxymethylsilan mit Glycidylalkylamin (herstellbar durch Reaktion von Dialkylamin mit Epichlorhydrin) zum entsprechenden Silan, und anschliessender Umsetzung der gebildeten Silane mit a) Polydimethylsiloxandiol oder mit
- 10 Octamethylcyclotetrasiloxan, und mit b) Tetraalkyl- oder Arylalkylammoniumhydroxid (z.B. Benzyltrimethyl-, Tetramethyl- oder Tetrabutyl-ammoniumhydroxid) zu Polysiloxanen mit anschliessender Quaternierung zu den mehrfach quaternierten Siloxanen. Bevorzugte Ausgangssubstanzen sind 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-
- 15 dimethoxymethylsilan, 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-diethoxymethylsilan und Glycidyldimethylamin, Glycidyldiethylamin und Glycidyldipropylamin. Beispiele hierfür sind die Endprodukte E1a und E3.

- Zur Quaternierung können an sich bekannte Quaternierungsmittel eingesetzt werden, wie sie zur Quaternierung tertiären Aminogruppen an sich bekannterweise eingesetzt
- 20 werden können, z.B. Alkylhalogenide oder Dialkylsulfate, z.B. Dimethylsulfat, Diethylsulfat oder Methyl- oder Ethylchlorid oder -bromid, oder Benzylchlorid. Dabei ist es von Vorteil, Benzylchlorid oder vorzugsweise ein Dialkylsulfat dafür zu verwenden. Dabei entsteht das entsprechende Gegenion (besonders Chlorid- oder Alkylsulfation) zum jeweiligen gebildeten quaternären Ammoniumion. Besonders bevorzugt ist
- 25 Dimethylsulfat.

Die Polysiloxane der Formel (S1), in denen Y



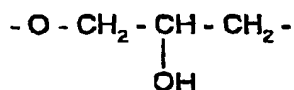
- 30 und X eine direkte Bindung bedeutet, lassen sich herstellen durch Umsetzung von 3-Aminoalkyl-dialkoxy-methylsilan mit Glycidylalkylamin (herstellbar durch Reaktion von

Case 2003CH008

- Dialkylamin mit Epichlorhydrin) zum entsprechenden Silan, und anschliessender Umsetzung der gebildeten Silane mit a) Polydimethylsiloxandiol oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan, und mit b) Tetraalkyl- oder Arylalkylammoniumhydroxid (z.B. Benzyltrimethyl-, Tetramethyl- oder Tetrabutyl-ammoniumhydroxid) zu
- 5 Polysiloxanen mit anschliessender Quaternierung zu den mehrfach quaternierten Siloxanen.

- Bevorzugte Ausgangssubstanzen sind 3-Aminopropyl-diethoxy-methylsilan, 3-Aminopropyl-dimethoxy-methylsilan und Glycidyl dimethylamin, Glycidyl diethylamin und
- 10 Glycidyl dipropylamin. Beispiele hierfür sind die Endprodukte E2 und E4.

Die Polysiloxane der Formel (S1) in denen Y $-(CH_2)_x-$ und X



- 15 bedeutet, lassen sich herstellen durch Umsetzung von N'-[3-(Dialkylamino)alkyl]-N,N-dialkylalkan-1,3-diamin mit Dialkoxy-(3-glycidyloxyalkyl)-methylsilan und anschliessender Reaktion mit Polydimethylsiloxandiol oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan mit anschliessender Quaternierung.
- 20 Bevorzugte Ausgangssubstanzen sind N'-[3-(Dimethylamino)propyl]-N,N-dimethylpropan-1,3-diamin, Diethoxy-(3-glycidyloxypropyl)-methylsilan und Dimethoxy-(3-glycidyloxypropyl)-methylsilan. Als Beispiel hierfür sei das Endprodukt E5 genannt.

- Die Verbindungen der Formel (S2) lassen sich beispielsweise herstellen durch
- 25 Umsetzung von Octamethylcyclotetrasiloxan mit 1,1,3,3-Tetraalkyldisiloxan, vorzugsweise 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan, Umsetzung des Reaktionsproduktes mit einem Allylglycidylether und einem Hydrosilylierungskatalysator, Umsetzung dieses Reaktionsproduktes mit N,N,N',N'-Tetraalkyl-dialkylen-triamin, vorzugsweise N,N,N',N'-Tetramethyl-dipropylen-triamin, zum Polysiloxan, und anschliessende Quaternierung.
- 30 Als Beispiel hierfür sei das Endprodukt E6 genannt.

Statt Octamethylcyclotetrasiloxan können auch Penta- oder Hexamethylcyclotetrasiloxan oder Gemische daraus verwendet werden.

Case 2003CH008

Die erfindungsgemässen Verbindungen eignen sich hervorragend als Weichmacher in der Behandlung von Textilien, speziell für Baumwolle und Polyester. Die damit behandelten Materialien zeigen eine überraschend hohe Scherbeständigkeit, einen hervorragenden, angenehmen Weichgriff und eine verbesserte Nähbarkeit auf. Die

5 Produkte können auch in Form von Mikroemulsionen angewendet werden.

Case 2003CH008

BEISPIELE

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung in nicht einschränkender Weise näher erläutern. Die Angabe "Teile" ist als "Gewichtsteile" zu verstehen.

5

A. SILIKONÖLE**1. Herstellung der Silane (I) und (II)**

10

1.1 Herstellung von Glycidyl-diethylamin

298,00 Teile Diethylamin werden mit 12,25 Teilen Wasser vermengt. Sodann werden unter Rühren, bei 20°C, innerhalb von 10 Stunden 377,60 Teile Epichlorhydrin zugetropft. Anschliessend wird noch während weiteren 10 Stunden bei 20°C weitergerührt und es werden danach 506,7 Teile Natriumhydroxyd-Lösung, wässrig, 30 Gew%-ig, zugetropft. Nach 3 Stunden (15-20°C) wird der Rührer abgestellt. Es bildet sich eine organische Phase (501,5 Teile) die abgetrennt wird. Sie besteht aus ca. 384,0 Teilen Glycidyl-diethylamin, 60,0 Teilen N,N,N',N'-Tetraethyl-1,3-diamino-2-hydroxy-propan, 25,0 Teilen Wasser, 24,5 Teilen N,N-Diethyl-2-hydroxy-3-chloro-propanamin, 1,0 Teil Natriumchlorid und 7,0 Teilen 3-Dimethylamino-2-hydroxy-1-propanol.

15

20

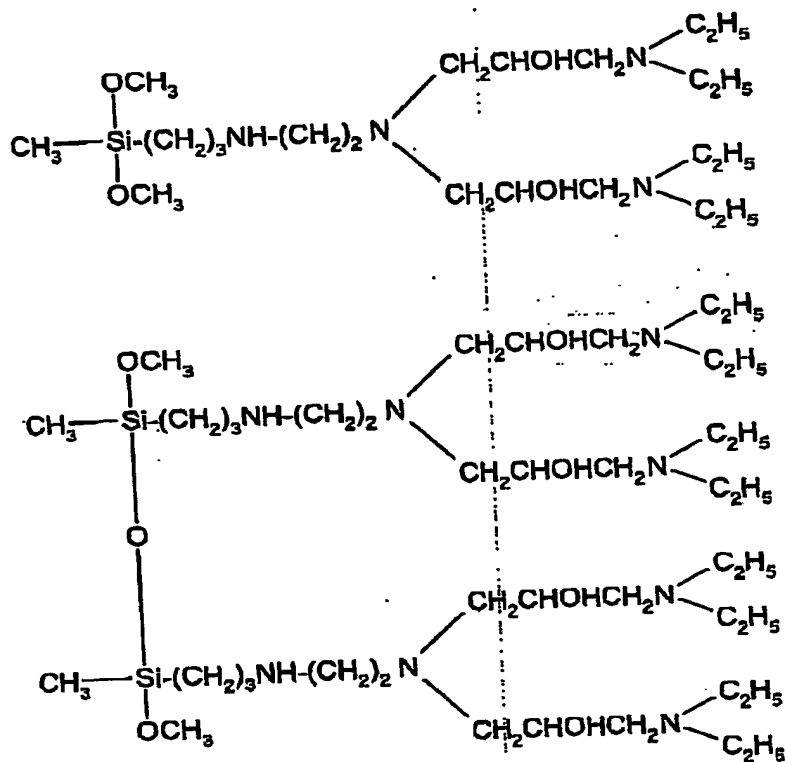
1.2 Herstellung des Silans (I)

309,00 Teile 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-dimethoxymethylsilan werden mit 505,40 Teilen der frisch hergestellten organische Phase von 1.1 unter Rühren vermischt und auf 60°C aufgeheizt. Es findet eine leicht exotherme Reaktion statt. Nach ca. 2 Stunden klingt die exotherme Reaktion ab und es wird während 4 Stunden bei 60°C weiter reagieren lassen. Sodann wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es können keine Glycidylgruppen mehr titriert werden. Es hat eine Alkylierung der primären Aminogruppe stattgefunden. Man erhält 814,4 Teile eines Silangemisches (I) mit folgenden Hauptkomponenten:

25

30

Case 2003CH008



Silangemisch (I)

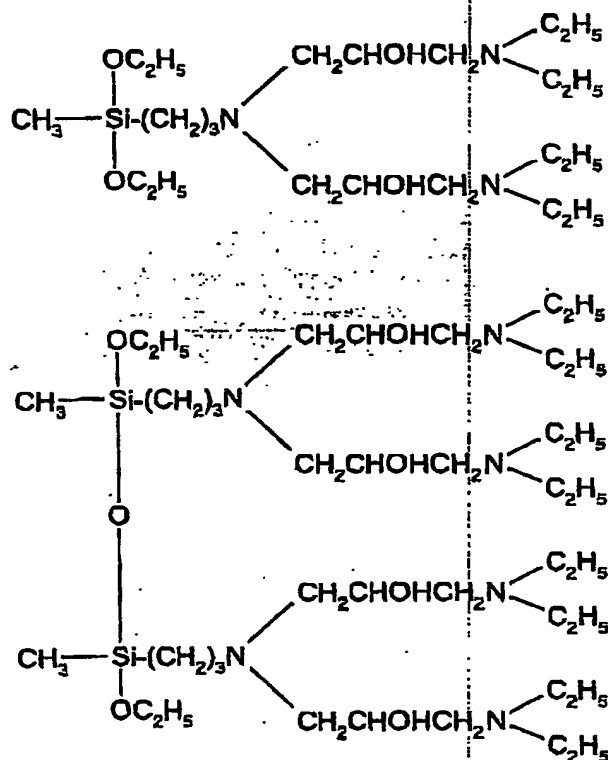
5

1.3 Herstellung des Silans (II)

286,50 Teile 3-Aminopropyl-diethoxy-methylsilan werden mit 505,40 Teilen der frisch hergestellten organischen Phase unter Rühren bei Raumtemperatur zusammengemischt und auf 60°C aufgeheizt. Es findet eine exotherme Reaktion statt wobei die Temperatur durch Kühlen bei 60°C gehalten wird. Sobald die exotherme Reaktion vorbei ist wird noch während 4 Stunden bei 60°C weiterreagieren gelassen und sodann auf Raumtemperatur abgekühlt. Es können keine Glycidylgruppen mehr titriert werden. Es hat eine Alkylierung der primären Aminogruppen des Silans stattgefunden. Man erhält 791,9 Teile eines Silangemisches (II) mit folgenden Hauptkomponenten:

15

Case 2003CH008



Silangemisch (II)

2. Herstellung der Silane (III) und (IV)

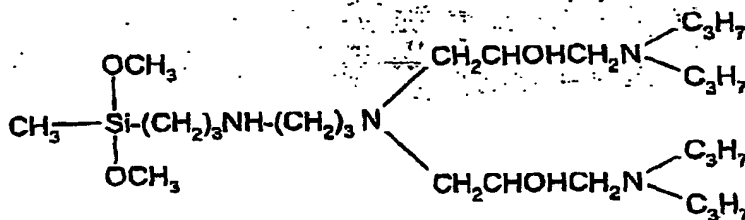
2.1 Herstellung von Glycidyldipropylamin

404,0 Teile Dipropylamin werden mit 12,0 Teilen Wasser vermischt und auf 20°C gekühlt. Nun werden innerhalb von 60 Minuten 370,0 Teile Epichlorhydrin zugetropft, wobei die Temperatur zwischen 18 und 20°C gehalten wird. Nach einer Nachrührzeit von ca. 20 Stunden bei 20°C werden nun 673,4 Teile Natriummethylat-Methanol-Lösung, 30%-ig, in 60 Minuten zugetropft. Es bildet sich sofort ein Natriumchlorid-Niederschlag durch die Bildung der Glycidyl-Verbindung. Nach der Entfernung des Kochsalzes durch Filtration wird vorerst Methanol und danach das gebildete Glycidyldipropylamin abdestilliert. Es werden zwischen 65 und 80°C bei 8 bis 14 mbar 470 g Glycidyldipropylamin mit einem Äquivalentgewicht von 161,8 (97%-ig) erhalten (Ausbeute: 72,5 %).

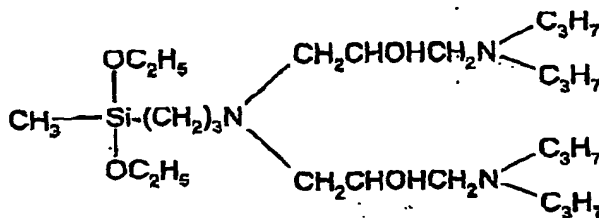
Case 2003CH008

2.2 Herstellung des Silans (III)

309,00 Teile 3-(2-Aminoethylamino)propyl-dimethoxymethylsilan werden genau wie unter 1.2 beschrieben mit 485,4 Teilen Glycidyl-dipropylamin, hergestellt gemäss 2.1, umgesetzt. Es werden 794,4 Teile Silan (III) folgender Struktur erhalten:

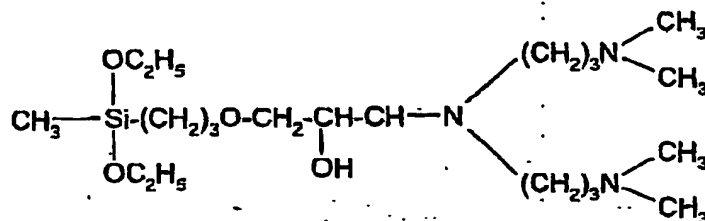
**Silan (III)****2.3 Herstellung des Silans (IV)**

286,50 Teile 3-Aminopropyl-diethoxy-methylsilan werden genau wie unter 1.2 beschrieben mit 485,4 Teilen Glycidyl-dipropylamin, hergestellt gemäss 2.1, umgesetzt. Es werden 771,9 Teile Silan (IV) folgender Struktur erhalten:

**Silan (IV)****3. Herstellung des Silans (V)**

187,0 Teile N'-[3-(Dimethylamino)propyl]-N,N-dimethylpropan-1,3-diamin werden auf 80°C aufgeheizt. Sodann werden 248,0 Teile Diethoxy-(3-glycidyloxypropyl)-methylsilan zugegeben, wobei die Temperatur bei 80°C gehalten wird. Nach der Glycidylzugabe wird noch während 4 Stunden bei 130°C ausreagieren gelassen. Es werden 435,0 Teile Silan (V) folgender Struktur erhalten:

Case 2003CH008



Silan (V)

5

4. Herstellung des Polysiloxans (I)

691,0 Teile Polydimethylsiloxandiol (Viskosität 80 cp = 0.08 Pas)

(Polydimethylsiloxandiol L), 28,2 Teile Silan (I) (Reaktionsgemisch I) sowie 5,5

10

Teile einer 40%-igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in

Methanol werden zusammengemischt und unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach 3

Stunden bei 80°C wird bis auf ca. 200 mbar Restdruck evakuiert und bei diesem

Druck innerhalb von 60 Minuten auf 150°C aufgeheizt. Sodann wird auf ca. 50

mbar Restdruck evakuiert, und nach 60 Minuten unter diesen Bedingungen unter

15

konstantem Restdruck (50 mbar) auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden ca.

707,0 Teile Polysiloxan (I) (Viskosität 2660 cp = 2.66 Pas) und 15,0 Teile

Destillat erhalten.

5. Herstellung des Polysiloxans (II)

691,0 Teile Polydimethylsiloxandiol (Viskosität 80 cp = 0.08 Pas)

(Polydimethylsiloxandiol L), 38,73 Teile Silan (II) (Reaktionsgemisch II) sowie 5,4

Teile einer 40%-igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in

Methanol werden unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach 3 Stunden bei 80°C wird

25

auf ca. 200 mbar Restdruck evakuiert und bei diesem Restdruck auf 150°C

aufgeheizt (in ca. 60 Minuten). Nun wird auf 50 mbar Restdruck evakuiert und es

wird während 60 Minuten bei diesem Druck und bei 150°C destilliert, es werden

ca. 15,8 Teile Destillat erhalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur (unter

Vakuum) werden ca. 715,4 Teile Polysiloxan (II) (Viskosität 900 cp = 0.9 Pas)

30

erhalten.

Case 2003CH008

6. Herstellung des Polysiloxans (III)

691,0 Teile Polydimethylsiloxandiol, 55,1 Teile Silan (III) und 3,2 Teile einer 40%-igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in Methanol werden in einem geschlossenen Gefäß auf 80°C erhitzt. Nach 4 Stunden bei 80°C wird der Druckreaktor mit einer Destillationsbrücke versehen und auf 200 mbar Restdruck evakuiert. Sobald dieser Druck erhalten ist wird innerhalb von 60 Minuten auf 150°C aufgeheizt. Anschliessend wird der Restdruck auf 50 mbar erniedrigt und während 1 Stunde bei 150°C weitergerührt. Sodann wird bei 50 mbar Restdruck auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden ca. 728,0 Teile Polysiloxan (III) mit einer Viskosität von 2150 cp = 2.15 Pas erhalten.

7. Herstellung des Polysiloxans (IV)

691,0 Teile Polydimethylsiloxandiol L, 38,0 Teile Silan (IV) und 0,7 Teile einer 40%-igen Lösung von Benzyltrimethylammoniumhydroxyd in Methanol werden auf 80°C erhitzt und während 3 Stunden bei dieser Temperatur reagieren gelassen. Nun wird auf 900 mbar Restdruck evakuiert und bei diesem Druck innerhalb von 60 Minuten auf 150°C aufgeheizt. Sodann wird voll evakuiert (50 mbar Restdruck) und während 30 Minuten die Temperatur bei 150°C gehalten. Anschliessend wird auf Raumtemperatur abgekühlt und nach dem Entlasten auf Normaldruck mit Stickstoff ausgeladen. Es werden 694,1 Teile Polysiloxan (IV) mit einer Viskosität von 1760 cp = 1,76 Pas erhalten.

8. Herstellung des Polysiloxans (V)

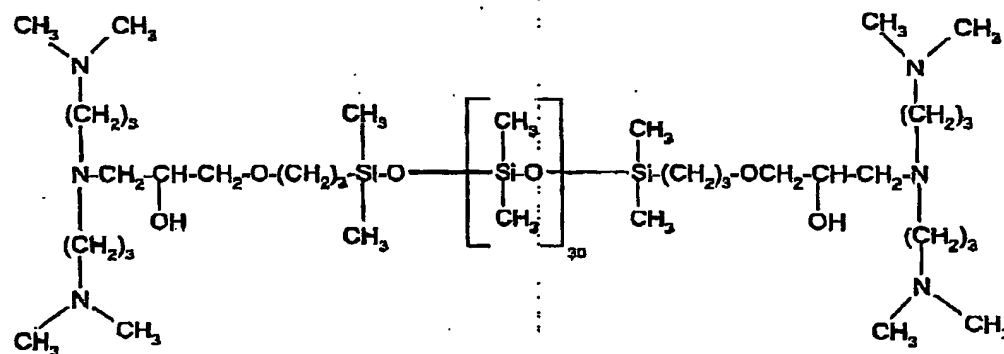
Es wird vorgegangen wie für das Polysiloxan (IV) aber es werden 32,1 Teile Silan (V) an Stelle von 38,0 Teilen Silan (IV) eingesetzt. Es werden 696,2 Teile Polysiloxan (V) mit einer Viskosität von 1200 cp = 1,2 Pas erhalten.

9. Herstellung des Polysiloxans (VI)

419,3 Teile Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) und 25,3 Teile 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan werden zusammen mit 0,43 Teilen Trifluoromethansulfonsäure auf 80°C aufgeheizt. Nach 4 Stunden bei 80°C werden 0,43 Teile Magnesiumoxid zugegeben, auf 50 mbar Restdruck evakuiert und unter diesen

Case 2003CH008

Bedingungen auf 150°C aufgeheizt. Nach 30 Minuten bei 150°C und 50 mbar wird unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt und über einen Papierfilter ausgeladen. Es werden 405,7 Teile eines H-terminierten Polydimethylsiloxans erhalten. Dieses Produkt wird sodann unter Stickstoff wieder auf 80°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist werden 35 ml einer 3%-igen (auf Platin bezogen) eines Platin-Cyclovinyldimethylsiloxan-Komplexes (in cyclischen Methylvinylsiloxanen) (Hydrosilylierungskatalysator) zugefügt sowie 42,6 Teile Allylglycidylether innerhalb von ca. 60 Minuten zugetropft. Sobald die Si-H-Gruppen abreagiert haben (wenn nicht, wird noch etwas Katalysator zugegeben) wird auf 100°C aufgeheizt, auf 50 mbar Restdruck evakuiert und nach 60 Minuten bei 100°C, 50 mbar auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden 443,0 Teile Glycidyl-terminiertes Polydimethylsiloxan mit einem Äquivalentgewicht von 1334 (Äquivalentgewicht für eine Glycidylgruppe) erhalten. Nun werden 62,1 Teile N,N,N',N'-Tetramethyl-dipropylen-triämin zugefügt und auf 130°C aufgeheizt. Sobald die Glycidylgruppen nicht mehr titrierbar sind wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es werden 505,1 Teile Polysiloxan (VI) erhalten mit folgender allgemeinen Formel:



Polysiloxan (VI)

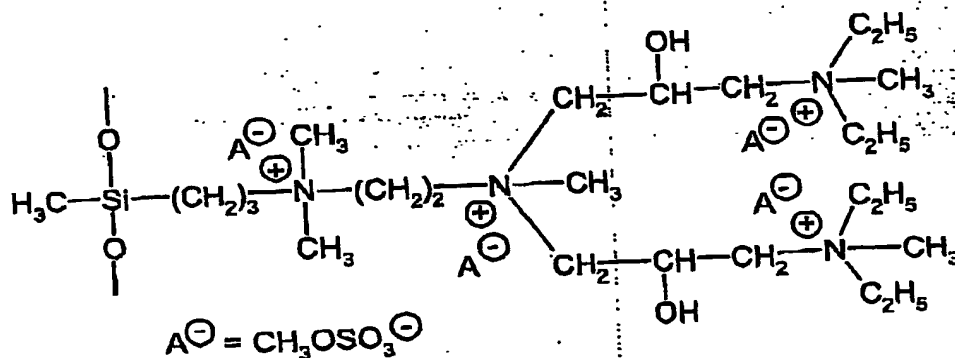
B. ENDPRODUKTE

1. Auf der Basis des Polysiloxans (I)

200,0 Teile Polysiloxan (I) werden mit 50,0 Teilen Tridecanolpoly-6,5-ethylenglykol (Emulgator I) und 50,0 Teilen Wasser emulgiert und auf 40°C aufgeheizt. Sobald diese Temperatur erreicht ist werden 10,04 Teile Dimethylsulfat zugetropft. Nach 6 Stunden bei 40°C werden vorerst zweimal 200

Case 2003CH008

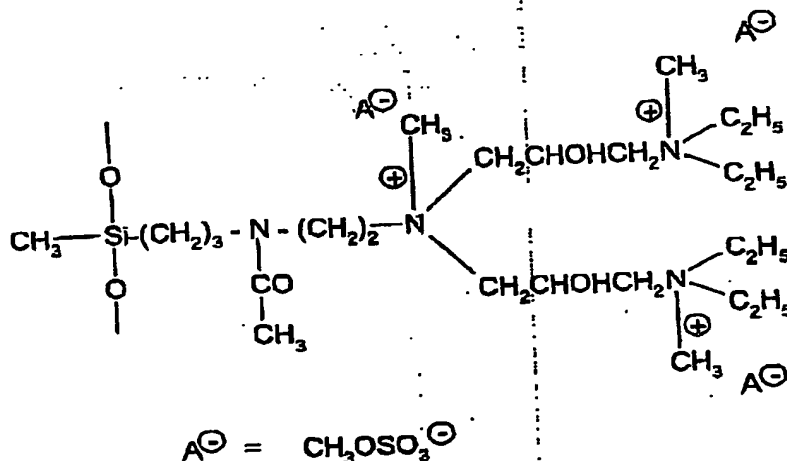
Teile Wasser und anschliessend 40 Teile Hexylenglykol zugefügt. Danach werden noch 70 Teile Emulgator (I) und 180 Teile Wasser zugegeben. Es werden 1000,0 Teile einer 20%-igen Mikroemulsion des voll quaternierten Polysiloxans (I) erhalten (Endprodukt E1).



Endprodukt E1

10 **2. Auf der Basis des Polysiloxans (I)**

Es wird vorgegangen wie im Endprodukt E₁, aber an Stelle von 10,04 Teilen Dimethylsulfat werden nur 6,02 Teile zugefügt und vor dem Aufheizen auf 40°C werden nach der Zugabe von 50 Teilen Emulgator (I) 52,0 Teile Wasser an Stelle von 50 Teilen verwendet und 2,0 Teile Dimethyldicarbonat noch zugefügt. Sobald die CO₂-Entwicklung stattgefunden hat wird auf 40°C aufgeheizt und weitergefahren. Es werden 1000,0 Teile einer 20%-igen Mikroemulsion eines Polysiloxans E1a erhalten mit folgenden funktionellen Gruppen:

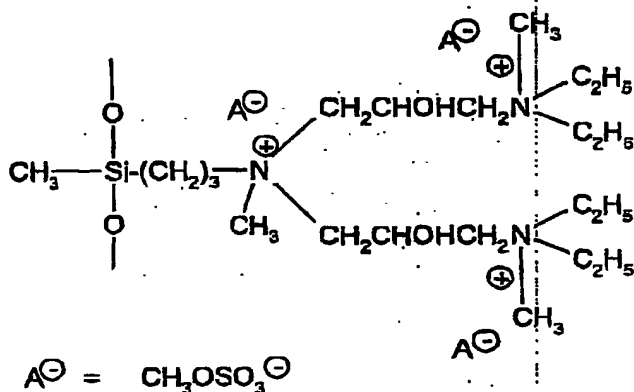


Endprodukt E1a

Case 2003CH008

3. Auf der Basis des Polysiloxans (II)

200,0 Teile Polysiloxan (II) werden mit 40,0 Teilen Hexylenglykol vermischt und auf 40°C aufgeheizt. Sodann werden 8,86 Teile Dimethylsulfat zugetropft und während 6 Stunden bei 40°C ausreagieren gelassen. Danach werden 115,0 Teile Emulgator (I) und - sobald eine homogene Mischung vorliegt - 390,0 Teile Wasser von 60°C zugefügt. Es bildet sich eine Mikroemulsion, die durch Zugabe von 247,0 Teilen Wasser und durch externe Kühlung auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Es werden ca. 1000 Teile Mikroemulsion (E2) erhalten. Das Siloxan von E2 enthält folgende funktionelle Gruppen:

**Endprodukt E2****4. Auf der Basis des Polysiloxans (III)**

Es wird vorgegangen wie für E2 aber mit folgenden Mengen und Edukten:

| | |
|--------------------|-------------|
| Polysiloxan (III) | 200,0 Teile |
| Wasser (1) | 52,0 Teile |
| Emulgator (I) (1) | 50,0 Teile |
| Dimethyldicarbonat | 3,8 Teile |
| Dimethylsulfat | 10,8 Teile |
| Wasser (2) | 400,0 Teile |
| Hexylenglykol | 40 Teile |
| Emulgator (I) (2) | 70 Teile |
| Wasser (3) | 174 Teile |

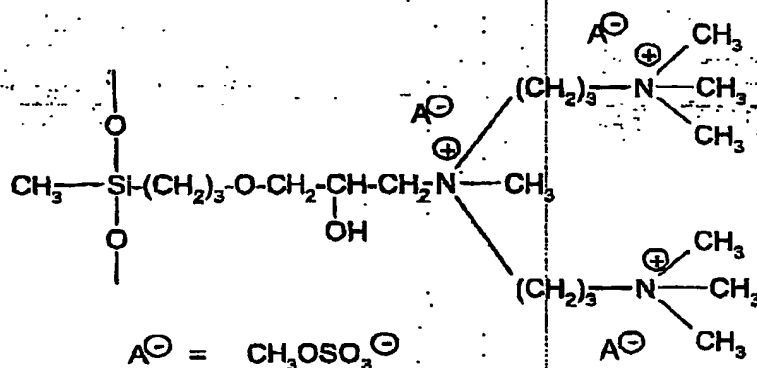
Es werden ca. 1000,0 Teile Emulsion E3 erhalten. Das emulgierte Polysiloxan weist folgende funktionellen Gruppen auf:

Case 2003CH008

6. Auf der Basis des Polysiloxans (V)

Es wird vorgegangen wie für E4 aber mit dem Polysiloxan (V) an Stelle von (IV).

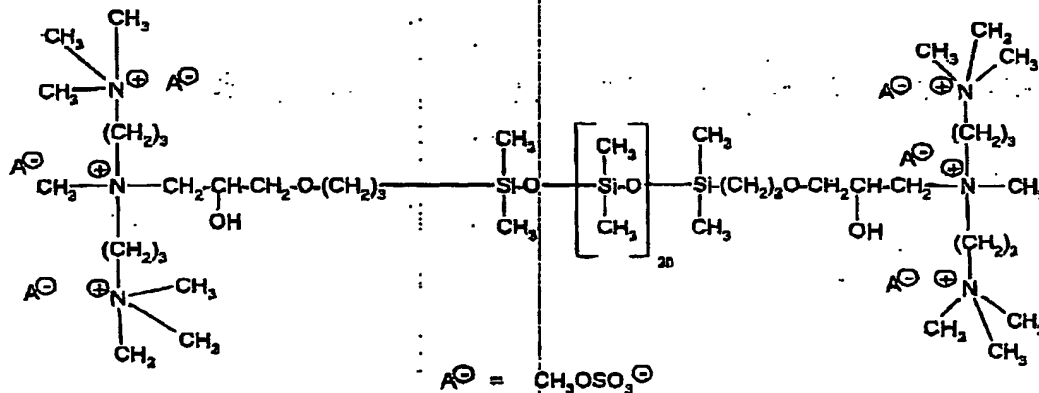
Es wurden ca. 1000,0 g Endprodukt E5 erhalten. Das emulgierte Polysiloxan weist folgende funktionellen Gruppen auf:

**Endprodukt E5**

10

7. Auf der Basis des Polysiloxans (VI)

200,0 Teile Polysiloxan (VI) werden mit 100,0 Teilen Hexylenglykol vermischt und sodann bei 40°C mit 49,7 Teilen Dimethylsulfat während 4 Stunden zur Reaktion gebracht. Nach der Zugabe von 751 Teilen Wasser werden 1000,0 Teile Endprodukt E6 erhalten. Das selbstdispertierte Polysiloxan weist folgende Struktur auf

**Endprodukt E6**

20

Case 2003CH008

APPLIKATIONSBEISPIELE

- 1) Ein Textilsubstrat wird bei Raumtemperatur bis zu einer 100%-igen Trockengewichtszunahme mit einer wässrigen Flotte foulardiert, die a g/l der Produkte E₁ bis E₆, b g/l wässrige 50%-ige Dimethylol-dihydroxyethylen-harnstofflösung, und c g/l Magnesiumchlorid, Hexahydrat enthält. Anschliessend wird das foulardierte Material einer thermischen Behandlung unterworfen.

| Appl. Bsp. | Sub- strat | Pro- dukt E | Zusammen- setzung der Flotte | | | Thermische Behandlung | |
|---------------|----------------|----------------|---------------------------------|-----|----|--------------------------|------------------|
| | | | a | b | c | Temp. | Gesamt- dauer |
| 1.1 | T ₁ | E1 | 20 | 0 | 0 | 140°C | 80 Sek. |
| 1.2 | T ₁ | E1a | 40 | 0 | 0 | 140°C | 80 Sek. |
| 1.3 | T ₂ | E2 | 20 | 100 | 15 | 175°C | 90 Sek. |
| 1.4 | T ₂ | E2 | 40 | 100 | 15 | 175°C | 90 Sek. |
| 1.5 | T ₃ | E2 | 30 | 0 | 0 | 140°C | 80 Sek. |
| 1.6 | T ₄ | E3 | 30 | 0 | 0 | 130°C | 80 Sek. |
| 1.7 | T ₅ | E4 | 30 | 0 | 0 | 140°C | 90 Sek. |
| 1.8 | T ₆ | E5 | 30 | 0 | 0 | 140°C | 90 Sek. |
| 1.9 | T ₂ | E6 | 30 | 100 | 15 | 175°C | 90 Sek. |

- 10 T₁ Baumwolltricot, Interlock, gebleicht, unaufgehelit
 T₂ Baumwolltricot, Interlock, gebleicht
 T₃ Polyester/Baumwolle (50/50) Intimmischung, Tricot, gefärbt mit Reaktiv- und Dispersionsfarbstoffen
 T₄ Polyestergewebe, mit Dispersionsfarbstoffen gefärbt
 15 T₅ Baumwollgabardine, gefärbt mit Reaktivfarbstoffen
 T₆ Baumwollgabardine, gebleicht, mercerisiert
2. 1 kg des auszurüstenden Substrates (Textilschlauchware, Baumwoll-single-jersey, blau) werden bei 40°C und einem Flottenverhältnis 1:8 auf einem Laborjet der Firma Mathis (Schweiz) mit Ausrüstungsmitteln (Produkte E1 bis E7) behandelt. Die Flottenumwälzung beträgt 60 l/min und die Behandlungszeit 20 Minuten. Das Wasser weist eine Härte von 10° dH (nach DIN 53905) und einen

Case 2003CH008

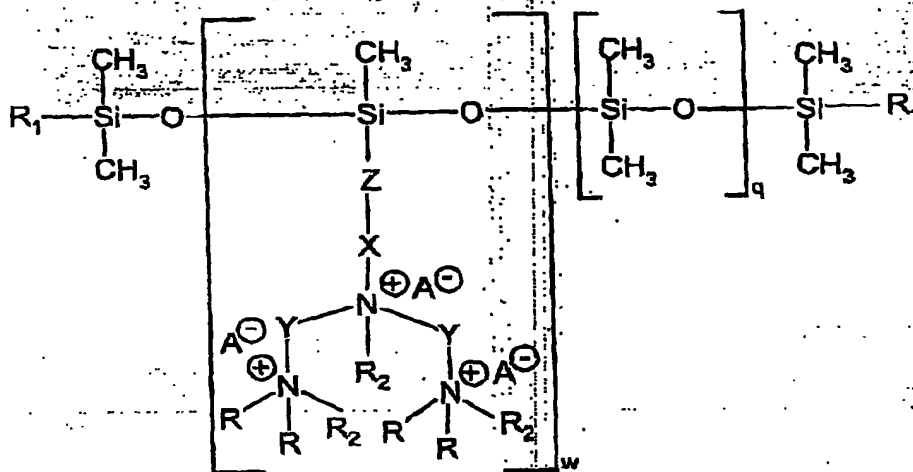
pH von 5 auf (Einstellung mit Soda oder Essigsäure). Nach der Behandlung wird das Substrat geschleudert und während 90 Sekunden bei 140°C getrocknet.

Die gemäß 1) und 2) behandelten Textilien weisen einen hervorragenden,
5 angenehmen Weichgriff auf. Die Nähbarkeit wird deutlich verbessert.

Case 2003CH008

Patentansprüche

1. Mehrfach quaternierte Polysiloxane der Formel (S1)



S1

worin

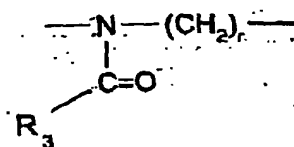
die Summe aus (q + w) einen Bereich von 10-1500 aufweist, und das Verhältnis

q/w einen Bereich von 5-600 aufweist,

R C₁-C₄-Alkyl, linear oder verzweigt, ist,R₁ Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy bedeutet,R₂ C₁-C₇-Alkyl oder Benzyl darstellt,

X eine direkte Bindung ist,

oder



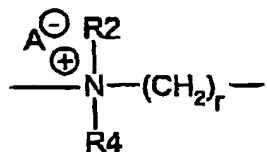
bedeutet, worin

r 1-4, und

R₃ C₁-C₇-Alkyl oder -NH-C₁-C₇-Alkyl darstellt,

oder

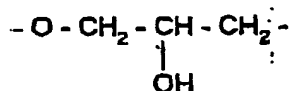
Case 2003CH008



worin

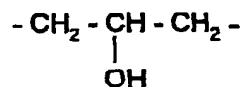
 R_2 und r wie vorher definiert sind, und R_4 C_1 - C_3 -Alkyl, bedeutet,

oder



bedeutet,

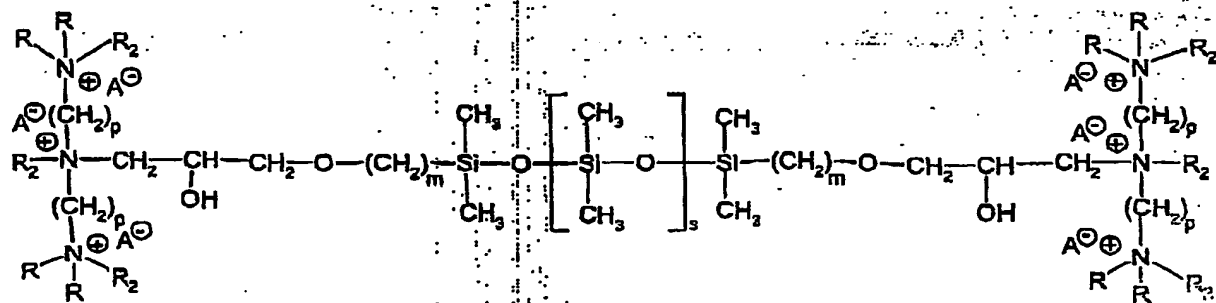
Y



oder

 $-(\text{CH}_2)_x$ bedeutet,worin x 1-4 darstellt, Z C_2 - C_4 -Alkylen linear oder verzweigt ist, und A^- $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$, Chlorid, Bromid, Iodid oder Tosylsulfat darstellt,

oder der Formel (S2)



S2

worin

 R , R_2 und A^- die gleiche Bedeutung wie in Formel (S1) haben,

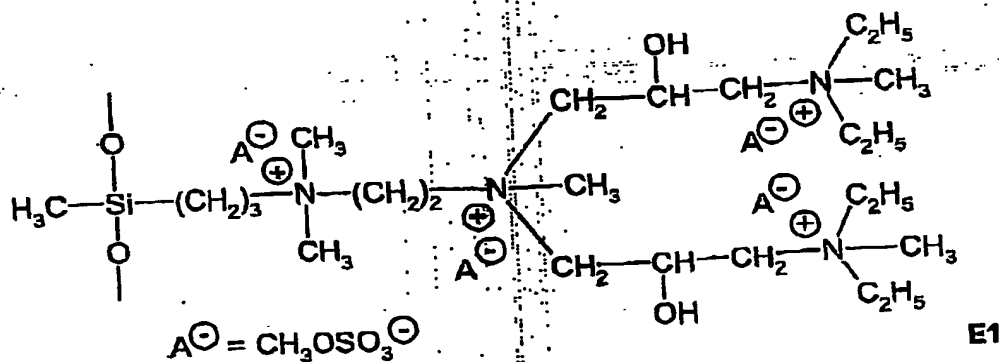
Case 2003CH008

- m 1 - 4,
 p 1 - 4, und
 s 5 - 1500 bedeuten.

2. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 worin die Summe aus (q + w) einen Bereich von 15-600 aufweist, und das Verhältnis q/w einen Bereich von 10-400 aufweist,

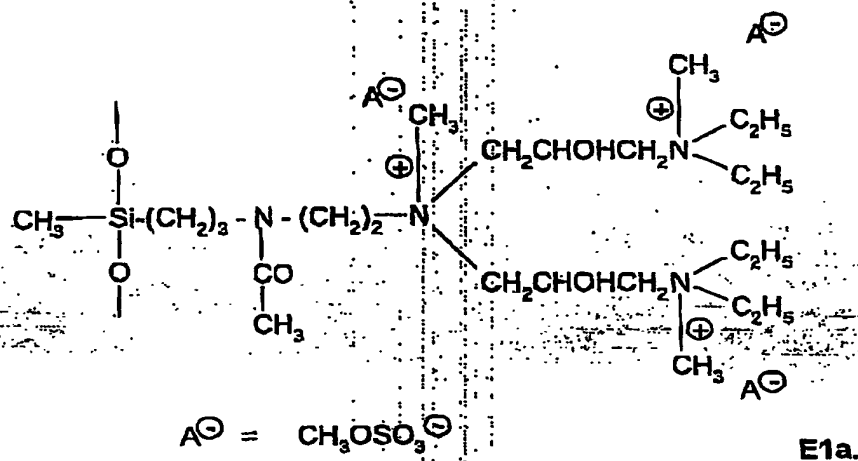
- R Methyl, Ethyl, oder Propyl,
 R₁ H, Methyl, -OCH₃ oder -OC₂H₅,
 R₂ Methyl oder Benzyl,
 R₃ Methyl oder -NH-C₄H₉,
 R₄ Methyl,
 Z C₃-Alkylen, linear oder verzweigt, ist,
 A⁻ CH₃OSO₃⁻ oder Chlorid,
 m 3,
 p 3
 s 10 - 600,
 r 2, und
 x 3 bedeutet.

3. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 mit Struktureinheiten der Formel E1

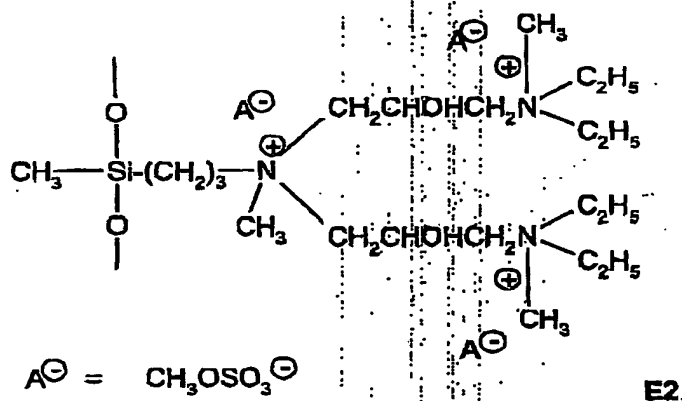


oder mit Struktureinheiten der Formel E1a

Case 2003CH008

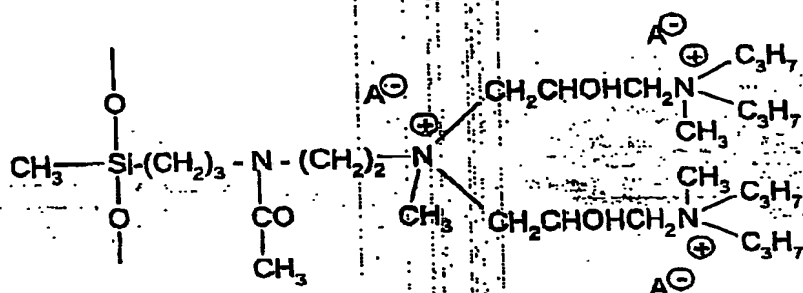


4. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 mit
Struktureinheiten der Formel E2



Case 2003CH008

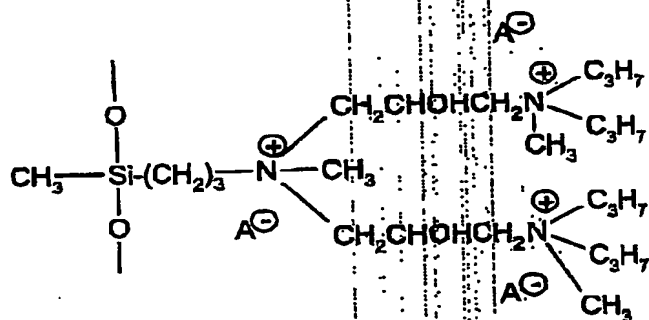
5. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 mit Struktureinheiten der Formel E3



E3.

5

6. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 mit Struktureinheiten der Formel E4



E4.

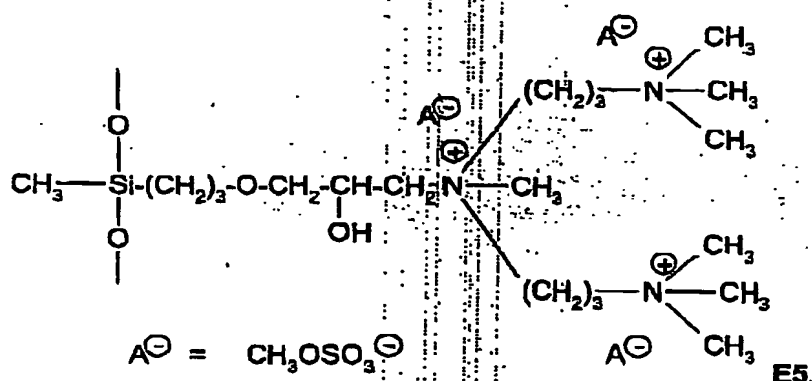
10

15

20

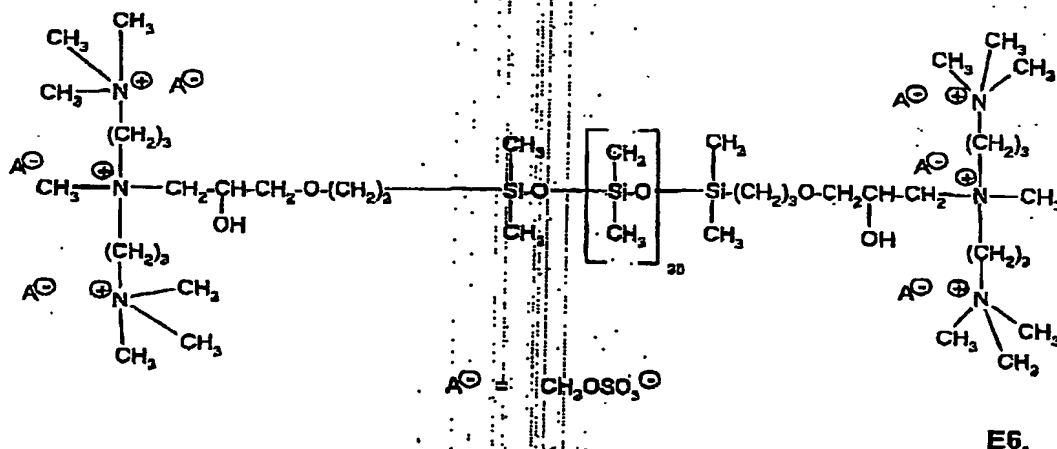
Case 2003CH008

7. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 mit Struktureinheiten der Formel E5



5

8. Mehrfach quaternierte Polysiloxane gemäss Anspruch 1 oder 2 der Formel E6



10

9. Verfahren zur Herstellung mehrfach quaternierter Polysiloxane der Formel (S1) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Reaktionen durchgeführt werden

15

- A) Umsetzung von Dialkylamin mit Epichlorhydrin zu einem Glycidylalkylamin,
- B) Umsetzung des Glycidylalkylamins mit 3-Aminoalkyl-dialkoxy-methylsilan oder mit 3-(2-Aminoalkylamino)-alkyldialkoxy-methylsilan zu den entsprechenden Silanen,

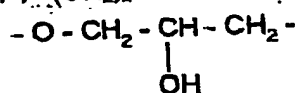
20

Case 2003CH008

- C) Umsetzung der gebildeten Silane mit Polydimethylsiloxandiol oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan und mit Tetraalkyl- oder Aryltrialkylammoniumhydroxid zu Polysiloxanen, mit anschliessender Quaternierung zu den mehrfach quaternierten Polysiloxanen.

5
10. Verfahren zur Herstellung mehrfach quaternierter Polysiloxane der Formel (S1)

worin Y $-(CH_2)_x-$ und X



10 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Reaktionen durchgeführt werden

- A) Umsetzung von N'-[3-(Dialkylamino)alkyl]-N,N-dialkylalkan-1,3-diamin mit Dialkoxy-(3-glycidyoxyalkyl)-methylsilan,
B) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus A) mit Polydimethylsiloxandiol oder mit Octamethylcyclotetrasiloxan, mit anschliessender Quaternierung.

15
20 11. Verfahren zur Herstellung mehrfach quaternierter Polysiloxane der Formel (S2) gemäss den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass folgende Reaktionen durchgeführt werden

- A) Umsetzung von Octaalkylcyclotetrasiloxan mit 1,1,3,3-Tetraalkyldisiloxan,
B) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus A) mit einem Allylglycidylether und einem Hydrosilylierungskatalysator;
C) Umsetzung des Reaktionsproduktes aus B) mit N,N,N',N'-Tetraalkyldialkyl-triamin zum Polysiloxan, und anschliessende Quaternierung.

25
30 12. Verwendung mehrfach quaternierter Polysiloxane gemäss den Ansprüchen 1 bis 8 als Weichmacher in der Textilindustrie.

Case 2003CH008

Zusammenfassung**Mehrfach quaternierte Polysiloxane**

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polysiloxane mit mehreren quaternären Ammoniumgruppen, ihre Herstellung und ihre Verwendung als Weichmacher in der Textilindustrie. Die damit behandelten Materialien zeigen eine überraschend hohe Scherbeständigkeit, einen hervorragenden, angenehmen Weichgriff und eine verbesserte Nähbarkeit.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.